

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-118060
(43)Date of publication of application : 23.04.2003

(51)Int.Cl. B32B 31/04

(21)Application number : 2001-317296 (71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 15.10.2001 (72)Inventor : HASE NAOKI
TSUJI HIROYUKI
FUSHIKI YASUO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING HEAT-RESISTANT FLEXIBLE LAMINATED SHEET**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem that peel strength lowers when a heat-resistant adhesive film and a metal material are to be laminated at a speed exceeding a certain definite lamination speed by a heat roll laminator and solder heat resistance becomes unacceptable and the productivity of a flexible laminated sheet is not enhanced.

SOLUTION: In the method for manufacturing the heat-resistant flexible laminated sheet by laminating a metal foil and the heat-resistant adhesive film using at least two pairs of metal rolls, that is, the heat roll laminator having metal rolls 1 and 2, the diameters of the metal rolls 1 and 2 are set so as to satisfy the formula: $D_2 \leq D_1/2$ (wherein D_1 is the diameter of the metal roll 1 and D_2 is the diameter of the metal roll 2).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-118060
(P2003-118060A)

(43)公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51)Int.Cl.⁷
B 32 B 31/04

識別記号

F I
B 32 B 31/04

テ-マコ-ト^{*}(参考)
4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願2001-317296(P2001-317296)

(22)出願日 平成13年10月15日 (2001.10.15)

(71)出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72)発明者 長谷直樹
滋賀県大津市坂本7-28-3-301
(72)発明者 辻 宏之
滋賀県大津市木の岡町24-7-106
(72)発明者 伏木八洲男
京都府山科区音羽前出町33-1-702
Fターム(参考) 4F100 AB01A AB17A AB33A AK01B
AK49B BA02 BA10A BA10B
EC902 EJ19Z EJ422 GB43
JJ03B JL02

(54)【発明の名称】 耐熱性フレキシブル積層板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐熱性接着フィルムと金属材料を熱ロールラミネート装置でラミネートする場合、ある一定のラミ速度を越えると剥離強度が低下、半田耐熱性がNGとなり、フレキシブル積層板の生産性が上がらない。

【解決手段】 少なくとも2対の金属ロール：金属ロール1および2を有する熱ロールラミネート装置を用いて金属箔と耐熱性接着フィルムを貼り合わせて耐熱性フレキシブル積層板を作製する製造方法であって、金属ロール1および2が、金属ロール1の直径をD1、金属ロール2の直径をD2としたとき、D2≤D1/2となっていることを特徴とする耐熱性フレキシブル積層板の製造方法によって上記課題を解決しうる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも2対の金属ロール：金属ロール1および2を有する熱ロールラミネート装置を用いて金属箔と耐熱性接着フィルムを貼り合わせて耐熱性フレキシブル積層板を作製する製造方法であって、金属ロール1および2が、金属ロール1の直径をD1、金属ロール2の直径をD2としたとき、 $D2 \leq D1/2$ となっていることを特徴とする耐熱性フレキシブル積層板の製造方法。

【請求項2】前記熱ロールラミネート装置を用いて金属箔と耐熱性接着フィルムを張り合わせる際に、該装置の加圧面と被積層材料との間に保護材料を配置し200°C以上の加圧加熱成形を行い、保護材料と被積層材料とを軽く密着させておき、冷却後に該保護材料を積層板から剥離することを特徴とする請求項1に記載する耐熱性フレキシブル積層板の製造方法。

【請求項3】前記耐熱性接着フィルムとして、接着成分中に熱可塑性ポリイミドを50重量%以上含有する接着シートを用いることを特徴とする請求項1または2に記載する耐熱性フレキシブル積層板の製造方法。

【請求項4】前記金属材料として、厚みが50μm以下の銅箔を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載する積層板の製造方法。

【請求項5】前記保護材料として、ポリイミドフィルムを用いることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載する積層板の製造方法。

【請求項6】金属ロール1と2のロールの接線距離がD1より小さいことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載する積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加圧加熱成形装置で製造される積層板の製造方法に関する。特には、電子電気機器等に用いられるフレキシブル積層板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクス製品の軽量化、小型化、高密度化に伴い、プリント基板の需要が高くなり、特に、絶縁性フィルム上に銅箔回路を形成して成るフレキシブルプリント基板の需要が高まっている。このフレキシブル積層板には、金属箔が熱硬化性樹脂等の熱硬化型接着剤によって貼付された積層板（以下、熱硬化型の積層板と表す）と、熱可塑性樹脂等の熱融着型接着剤によって貼付された積層板（以下、熱融着型の積層板と表す）がある。熱硬化型の積層板は、ポリイミドフィルム等の耐熱性フィルムの両面にエポキシ樹脂やアクリル樹脂といった熱硬化型の接着剤を形成し、金属箔と貼り合わせた後、長時間キュアを行い、硬化を完了させ作製される。近年、環境問題から半田材料に従来の融点より高温である鉛フリーの半田が用いられるようになり、

それに伴い、フレキシブル積層板に要求される耐熱性がさらに厳しいものとなり、この接着層のエポキシ樹脂、アクリル樹脂では耐熱性を満足することができなくなってきた。

【0003】その耐熱性の要求に応えるべく、接着層に熱可塑性ポリイミド樹脂を使用した熱融着型の積層板が使用されている。熱融着型の積層板の製造は、金属材料の片面にポリイミド樹脂を塗布・乾燥、もしくはポリイミド前駆体溶液を塗布・乾燥・キュアし、接着面同士を向かい合わせにした状態でラミネート装置で貼り合わせて両面のフレキシブル積層板を製造する方法や、ポリイミドフィルム等の耐熱性フィルムの両面にポリイミド樹脂を塗布・乾燥、もしくはポリイミド前駆体溶液を塗布・乾燥・キュアして接着フィルムを作製し、銅箔／接着フィルム／銅箔の構成で、ラミネート装置で貼り合わせて両面のフレキシブル積層板を製造する方法等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年の半田ペーストの鉛フリー化に伴い、半田リフローの温度が上昇してきている。そのため、フレキシブル積層板の耐熱性に対する要求も増しており、それに使用されている接着剤も耐熱性が要求される。接着剤の耐熱性を上げるために、熱可塑性接着剤のガラス転移温度（以下Tgと表す）を上げたり、Tg以上の温度での接着剤の弾性率をあまり低下させない等の工夫がなされている。

【0005】このような接着剤を耐熱性フィルムの両面に形成してた耐熱性接着フィルムと金属箔とを熱ロールラミネート装置で熱ラミネートする場合、従来にも増して十分な加熱が必要となるが、熱ロールラミネート装置の加圧はロール間を通過する一瞬で終わるので、ラミ時間を稼ぐためにはラミ速度を遅くしなければならないという問題があった。

【0006】また、従来の接着剤を用いた耐熱性接着フィルムを熱ロールラミネート装置で熱ラミネートする場合も、熱ロールラミネート装置の加圧はロール間を通過する一瞬で終わるので、ラミ速度はある一定以上の速度にすることできず、フレキシブル積層板の生産性を上げることができないという問題があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は前記問題点に鑑み、耐熱性接着フィルムと金属材料をラミネートしてフレキシブル積層板を作製する際の生産性を向上させる方法を提供するものである。

【0008】すなわち、本発明者らは、熱ロールラミネート装置のラミネートロールの後段にさらにラミネートロールを追加してラミネート時間を増加し、ラミネート速度を上げることを見出したのである。加えて、前段のラミネートロールの直径より後段のロールの直径を小さくする、もしくは前段のロール直径より後段のロール直径を大きくすることで、ラミネートロール

をさらに近接にすることができる、前段一後段間の加圧・加熱されていない時間を短くすることができるを見出したのである。

【0009】従って、本発明の請求項1は、少なくとも2対の金属ロール：金属ロール1および2を有する熱ロールラミネート装置を用いて金属箔と耐熱性接着フィルムを貼り合わせて耐熱性フレキシブル積層板を作製する製造方法であって、金属ロール1および2が、金属ロール1の直径をD1、金属ロール2の直径をD2としたとき、 $D2 \leq D1/2$ となっていることを特徴とする耐熱性フレキシブル積層板の製造方法である。請求項2は、前記熱ロールラミネート装置を用いて金属箔と耐熱性接着フィルムを張り合わせる際に、該装置の加圧面と被積層材料との間に保護材料を配置し200°C以上の加圧加熱成形を行い、保護材料と被積層材料とを軽く密着させておき、冷却後に該保護材料を積層板から剥離することを特徴とする請求項1乃至請求項2のいずれか1項に記載する耐熱性フレキシブル積層板の製造方法である。ここで、保護材料とは積層板の非構成材料をさす。また、保護材料と被積層材料はラミネートロールを通過することで軽く密着された状態にある。ここで軽く密着という状態は、保護フィルムと被積層材料が何も力を加えない状態で双方が剥離しない状態をいい、手で剥がすと簡単に剥がれる状態をいう。

【0010】請求項3は、前記耐熱性接着フィルムとして、接着成分中に熱可塑性ポリイミドを50重量%以上含有する接着シートを用いることを特徴とする請求項または2に記載する耐熱性フレキシブル積層板の製造方法である。請求項4は、前記金属材料として、厚みが50μm以下の銅箔を用いることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載する積層板の製造方法である。請求項5は、前記保護材料として、ポリイミドフィルムを用いることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載する積層板の製造方法である。請求項6は、金属ロール1と2のロールの接線距離がD1より小さいことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載する積層板の製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細について説明する。

【0012】本発明の製造方法で得られる積層板の用途は特に限定されるものではないが、主として電子電気用のフレキシブル積層板として用いられるものである。

【0013】耐熱性接着フィルムとしては、熱融着性を有する樹脂から成る単層フィルム、熱融着性を有しないコア層の両側に熱融着性を有する樹脂層を形成して成る複数層フィルム、紙、ガラスクロス等の基材に熱融着性を有する樹脂を含浸したフィルム等が挙げられるが、ガラスクロス等の剛性のある基材を使用すると屈曲性が劣ることより、フレキシブル積層板用の接着フィルムとし

ては、熱融着性を有する樹脂から成る単層フィルム、熱融着性を有さないコア層の両側に熱融着性を有する樹脂層を形成して成る複数層フィルムが好ましい。熱融着性を有する樹脂から成る単層フィルム、熱融着性を有しないコア層の両側に熱融着性を有する樹脂層を形成して成る複数層フィルムとしては耐熱性を有するものが好ましく、接着成分が熱可塑性ポリイミド系成分から成るもの、例えば、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリエステルイミド等が好適に用いられ得る。これらの耐熱性の熱可塑性樹脂を接着成分中の50%以上含有する接着フィルムも本発明には好ましく用いられ、エポキシ樹脂やアクリル樹脂のような熱硬化性樹脂等を配合した接着フィルムの使用も好ましい。各種特性の向上のために接着フィルムには種々の添加剤が配合されていても構わない。フィルムの表面性改善のためであれば、フィラーの種類は特に限定しないが、リン酸水素カルシウム等のフィラーを使用することができる。

【0014】接着フィルムの構成は、耐熱性の接着層を外側に有するものであれば、熱融着性の接着成分のみから成る単層でも構わないが、寸法特性等の観点から、熱融着性を有しないコア層の両側に熱融着性の接着層を有する3層構造のフィルムが好ましい。この熱融着性を有しないコア層は、耐熱性があれば特に限定しないが、非熱可塑性のポリイミドフィルムの使用が好ましい。

【0015】接着フィルムの作製方法については特に限定しないが、接着剤層単層からなる場合、ベルトキャスト法、押出法等により製膜することができる。また、接着フィルムの構成が接着層/熱融着性を有しないコア層/接着層という3層からなる場合、熱融着性を有しないコア層（例えば、耐熱性フィルム）の両面に接着剤を、片面ずつ、もしくは両面同時に塗布して3層の接着シートを作製する方法や、耐熱性フィルムの両面に接着成分のみからなる単層の接着フィルムを配して貼り合わせて3層の接着フィルムを作製する方法がある。接着剤を塗布して3層の接着フィルムを作製する方法において、特にポリイミド系の接着剤を使用する場合、ポリアミック酸の状態で耐熱性フィルムに塗布し、次いで乾燥させながらイミド化を行う方法と、そのまま可溶性ポリイミド樹脂を塗布し、乾燥させる方法があり、接着剤層を形成する方法は特に問わない。その他に、接着層/耐熱融着性を有しないコア層/接着層のそれぞれの樹脂を共押出して、一度に耐熱性接着フィルムを製膜する方法もある。

【0016】金属材料としては、特に限定しないが、電子電気機器用に用いられる積層板の場合、導電性・コスト・用途の点から銅箔を用いるのが好ましい。また、金属箔の厚みについては、銅箔の厚みが薄いほど回路パターンの線幅を細線化できることから、50μm以下の銅箔が好ましい。特に35μm以下、さらには12μm以

下、9 μm 以下の銅箔が好ましく用いられる。また、銅箔の種類としては圧延銅箔、電解銅箔等が挙げられ特に制限はなく、これらの表面に接着剤が塗布されていても構わない。

【0017】熱ロールラミネート装置については、被積層材料を加熱して圧力を加えてラミネートする装置であれば特にこだわらない。加熱方法について、所定の温度で加熱することができるものであれば特にこだわらず、熱媒循環方式、熱風加熱方式、誘電加熱方式等が挙げられる。加熱温度は200°C以上が好ましいが、電子部品実装のために積層板が露囲気温度240°Cの半田リフロー炉を通過する用途に供される場合には、それに応じたT_gを有する熱融着シートを使用するため240°C以上の加熱が好ましい。ラミネート温度が280°C以上の高温になると、ゴムロールは劣化するため使用できないため、ラミネートロールの材質は金属が好ましい。加圧方式についても所定の圧力を加えることができるものであれば特にこだわらず、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等が挙げられ、圧力は特に限定されない。

【0018】本発明においては、少なくとも2対の金属ロール：金属ロール1および2を有する熱ロールラミネート装置を用いて金属箔と耐熱性接着フィルムを貼り合わせる。このとき、金属ロール1および2が、金属ロール1の直径をD1、金属ロール2の直径をD2としたとき、D2 ≤ D1/2となっているので、同径のラミネートロールを並べた場合に比べて2つのラミネートロールをより近接に設置することができ、2つのラミネートロール間の加圧・加熱されていない時間をより短くすることができる。また、このような直径の異なる金属ロールを用いた場合の効果を得るために、金属ロール1および2のロールの接線距離は、D1よりも小さくなっていることが好ましい。このように、2つのラミネートロール間の加圧・加熱されていない時間をより短くすることによって、前段でラミネート時の積層材料に加わった熱があり低下せず、すぐに加圧・加熱されるため、シワ等の発生を抑制することができる。さらにD2 ≤ D1/4となっていることが好ましい。これら2対の金属ロール以外の金属ロールを設けてもよい。

【0019】ラミネートロールの直径は大きい方が加圧時間が長くなり、ラミネート速度を速くできるため、直径は大きい方が好ましい。直径が200mmより小さくすると加圧時間が短くなり、ラミネート速度を上げることができないため、ラミネートロールの直径は200mm以上が好ましい。

【0020】ラミネートロールの設置は、図1に示す前段が大きいラミネートロールで後段が小さいラミネートロールの構成、図2に示す前段が小さいラミネートロールで後段が大きいラミネートロールの構成、図3に示す前段が大きいラミネートロールで中段が小さいラミネートロール、後段が大きいラミネートロールの構成等が考

えられる。

【0021】保護材料は、ラミネートした製品のシワ発生等の外観不良から保護する目的を満たすものであれば何でも良い。ただし、加工時の温度に耐え得るものでなければならず、例えば250°Cで加工する場合は、それ以上の耐熱性を有するポリイミドフィルム等が有効である。保護材料の厚みは特に限定しないが、ラミネート後の積層板のシワ形成を抑制する目的から、50 μm 以上の厚みが好ましい。保護材料の厚みが75 μm 以上であればシワ形成をほぼ完全に抑制できるため、さらに好ましい。特に好ましくは125 μm 以上である。また、保護材料は被積層材料と軽く密着するものであれば、特に表面処理等を施す必要がない。逆に保護材料が被積層材料と密着しないものである場合、保護材料側に軽く密着するような表面処理を施したり、銅箔側に同様な表面処理を施したりしても構わない。また、銅箔表面の酸化を防ぐ目的で施された防錆処理等、他の目的で施した表面処理であっても、保護材料と被積層材料が軽く密着するようなものであれば、表面処理を施してあっても構わない。

【0022】保護材料を剥離する際の積層板の温度は、熱可塑性樹脂を被積層材料として使用する場合には、そのT_g以下の温度が好ましい。より好ましくはT_gよりも50°C以上低い温度、更に好ましくはT_gよりも100°C以上低い温度である。最も好ましくは室温まで冷却された時点で保護材料を積層板から剥離するのが好ましい。以下実施例を記載して本発明をより詳細に説明する。

【0023】

【実施例】本発明の実施例及び比較例を挙げ、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。以下、実施例、比較例において、接着剤層の物性およびフレキシブル基板の物性は次のようにして測定した。

【0024】剥離強度は、JIS C6471「6.5 引きはがし強さ」に従い、サンプルを作製し、180度の剥離角度で5mm幅の銅箔部分を50mm/minの条件で剥離し、その荷重を測定した。半田耐熱試験は、JIS C6471「6.10はんだ耐熱性」に従い、サンプルを作製し、20°C、60%RHの恒温室に24時間放置した後、300°Cの半田浴に1分間浸漬し、発泡、剥がれ等がないか目視で観察した。外観については、シワがなく良好なものを○、うっすらとMD方向にシワがあるものを△、MD方向に大きなシワのあるものを×とした。

(実施例1) 耐熱性接着フィルム(鐘淵化学工業製の25 μm 厚PIXEO BP HT-142)の両側に金属材料(ジャパンエナジー製の18 μm 圧延銅箔BHY-22B-T)を配し、図1のような熱ロールラミネート装置(前段のラミネートロール直径800mm、後段200mm、ロールの接

線距離450mm)で、ラミ温度350°C、ラミ圧力50N/mm、ラミ速度4.0m/minの条件でラミネートを行い、フレキシブル積層板を得た。その結果、剥離強度、半田耐熱性の問題のないフレキシブル積層板を得た。外観はMD方向にうっすらとシワが発生した。詳細は表1に示す。

(実施例2) 耐熱性接着フィルム(鐘淵化学工業製の25μm厚PIXEO BP HT-142)の両側に金属材料(ジャパンエナジー製の18μm圧延銅箔BHY-22B-T)を配し、さらにその両側に保護材料(鐘淵化学工業製のアピカル125AH)を配した状態で、図1のような熱ロールラミネート装置(前段のラミネートロール直径800mm、後段200mm、ロールの接線距離450mm)で、ラミ温度350°C、ラミ圧力50N/mm、ラミ速度4.0m/minの条件でラミネートを行い、フレキシブル積層板を得た。その結果、剥離強度、半田耐熱性の問題のないフレキシブル積層板を得た。詳細は表1に示す。

(実施例3) 実施例2と同様な材料を用いて、図2のような熱ロールラミネート装置(前段のラミネートロール直径200mm、後段800mm、ロールの接線距離450mm)で、ラミ温度350°C、ラミ圧力50N/mm、ラミ速度4.0m/minの条件でラミネートを行い、フレキシブル積層板を得た。その結果、剥離強度、半田耐熱性の問題のないフレキシブル積層板を得た。詳細は表1に示す。

(実施例4) 実施例2と同様な材料を用いて、図3のよ

うな熱ロールラミネート装置(前段のラミネートロール直径800mm、中段200mm、後段800mm、それぞれのロールの接線距離450mm)で、ラミ温度350°C、ラミ圧力50N/mm、ラミ速度6.0m/minの条件でラミネートを行い、フレキシブル積層板を得た。その結果、剥離強度、半田耐熱性の問題のないフレキシブル積層板を得た。詳細は表1に示す。

(比較例1) 実施例2と同様な材料を用いて、図4のような熱ロールラミネート装置(ラミネートロール直径800mm)で、ラミ温度350°C、ラミ圧力50N/mm、ラミ速度4.0m/minの条件でラミネートを行い、フレキシブル積層板を得た。その結果、剥離強度は8N/cmと低く、また半田耐熱試験でフレキシブル積層板表面に崩れが発生した。剥離強度、半田耐熱性の問題のないラミ速度は2.0m/minであった。詳細は表1に示す。

(比較例2) 実施例1と同様な材料を用いて、図5のような熱ロールラミネート装置(前段、後段ラミネートロール直径800mm、ロールの接線距離850mm)で、ラミ温度350°C、ラミ圧力50N/mm、ラミ速度4.0m/minの条件でラミネートを行い、フレキシブル積層板を得た。その結果、剥離強度、半田耐熱性の問題のないフレキシブル積層板を得たが、外観にシワが発生した。詳細は表1に示す。

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1		比較例2
熱ロールラミネート装置		図1	図1	図2	図3	図4		図5
ラミ条件	ラミ温度(°C)	350	350	350	350	350	350	350
	ラミ速度(m/min)	4.0	4.0	4.0	6.0	4.0	2.0	4.0
	ラミ圧力(N/mm)	50	50	50	50	50	50	50
剥離強度(N/cm)	12	12	12	12	8	12	12	
半田耐熱	○	○	○	○	×	○	○	
外観	△	○	○	○	○	○	×	
備考						半田時 崩れあり		

【0025】

【発明の効果】本発明によって、熱ロールラミネート装置でのフレキシブル積層板の生産性を格段に向上させることができる。従って本発明は、特に電子電気機器用のフレキシブル積層板として好適な材料を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 2対のラミネートロールを有するの熱ロールラミネート装置

【図2】 2対のラミネートロールを有するの熱ロールラミネート装置

【図3】 2対のラミネートロールを有するの熱ロールラミネート装置

【図4】 1対のラミネートロールを有するの熱ロールラミネート装置

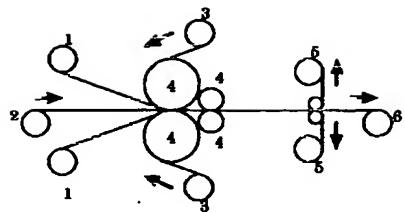
【図5】 2対のラミネートロールを有するの熱ロールラミネート装置

【図6】 ロール間の接線距離を示す図

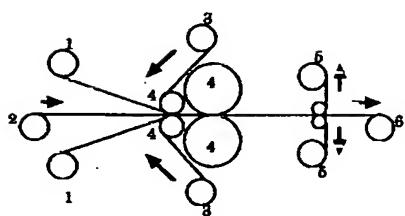
【符号の説明】

- 1 金属材料
- 2 接着フィルム
- 3 保護フィルム
- 4 熱ロールラミネート装置
- 5 保護フィルム巻取装置
- 6 製品巻取装置

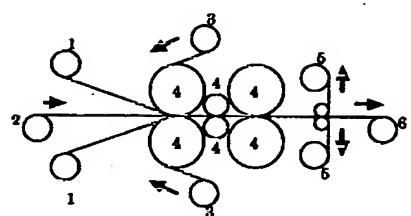
【図1】



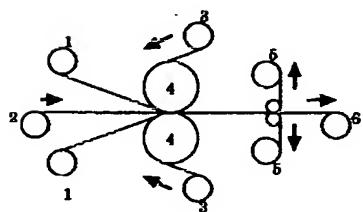
【図2】



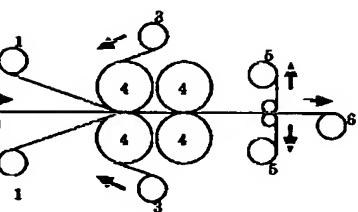
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

